

**BEST AVAILABLE COPY****DRY TONER, MANUFACTURING METHOD FOR THE TONER AND IMAGE FORMING APPARATUS USING THE TONER****Publication number:** JP2002287400**Publication date:** 2002-10-03**Inventor:** EMOTO SHIGERU; TANAKA CHIAKI; YAMASHITA YUJI; SUGIYAMA KOSHIN; WATANABE KAZUTO; TOMITA MASAMI**Applicant:** RICOH KK**Classification:****- International:** G03G9/08; G03G9/087; G03G9/09; G03G9/08;  
G03G9/087; G03G9/09; (IPC1-7): G03G9/08;  
G03G9/087; G03G9/09**- european:****Application number:** JP20010089987 20010327**Priority number(s):** JP20010089987 20010327**Report a data error here****Abstract of JP2002287400**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a toner with which images of high resolution and high image quality can be stably formed many times without causing any cleaning failure by toner shape control.

**SOLUTION:** The dry toner containing at least resin and colorant, has a roundness of 0.960 to 1.000 and has a plurality of recesses on its surface.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-287400  
(P2002-287400A)

(43) 公開日 平成14年10月3日 (2002. 10. 3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース (参考)
G 0 3 G 9/08		G 0 3 G 9/08	2 H 0 0 j
	3 6 5		3 6 5
9/087			3 3 1
9/09			3 6 1
			3 8 1
審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 27 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-89987(P2001-89987)

(22) 出願日 平成13年3月27日 (2001. 3. 27)

(71) 出願人 000006747  
株式会社リコー  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
(72) 発明者 江本 茂  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内  
(72) 発明者 田中 千秋  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内  
(74) 代理人 100078994  
弁理士 小松 秀岳 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乾式トナー及び該トナーの製造方法並びに該トナーを用いた画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】 トナー形状制御によりクリーニング不良を伴わずに高解像度、高画質の画像を多数回にわたり安定して形成することができるトナーを提供する。

【解決手段】 少なくとも樹脂、着色剤を含有する乾式トナーにおいて、該トナーの円形度が0.960~1.000であって、かつ表面に複数のくぼみを有することを特徴とする乾式トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも樹脂、着色剤を含有する乾式トナーにおいて、該トナーの円形度が0.960～1.000であって、かつ表面に複数のくぼみを有することを特徴とする乾式トナー。

【請求項2】 前記乾式トナーの円形度が0.980～1.000であることを特徴とする請求項1記載の乾式トナー。

【請求項3】 上記表面の複数のくぼみが、走査型電子顕微鏡で撮影した(SEM像)画像上において測定される表面のくぼみの長径が1.0～5.0 $\mu$ mであることを特徴とする、請求項1又は2記載の乾式トナー。

【請求項4】 上記トナーのトナー平均粒径が4～9 $\mu$ mであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項5】 上記乾式トナーにおいて少なくとも組成における最も高い組成の樹脂がポリエステル樹脂であることを特徴とする上記請求項1～4のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項6】 上記ポリエステル樹脂がTHF可溶分の分子量分布において、分子量のピークが1000～30000、30000以上成分が1%以上、且つ、数平均分子量が2000～15000であることを特徴とする請求項5記載の乾式トナー。

【請求項7】 上記ポリエステル樹脂のTHF可溶分の分子量分布において、分子量1000以下成分が0.1～5.0%であることを特徴とする請求項5又は記載の乾式トナー。

【請求項8】 上記ポリエステル樹脂のTHF不溶分が1～10%であることを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項9】 上記ポリエステル樹脂のガラス転移点が55～75℃であり酸価が1～30mg KOH/gであることを特徴とする請求項5～8のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項10】 上記ポリエステル樹脂が変性ポリエステルであることを特徴とする請求項5～9のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項11】 上記記載の変性ポリエステル樹脂がウレアー結合を有することを特徴とする請求項10記載の乾式トナー。

【請求項12】 上記記載のポリエステル樹脂においてポリエステル樹脂が変性されていないポリエステル樹脂を含有することを特徴とする上記請求項5～11のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項13】 上記記載のポリエステル樹脂が変性ポリエステル樹脂と変性されていないポリエステル樹脂を含み、変性ポリエステル樹脂と変性されていないポリエステル樹脂の比が5/95～80/20であることを特徴とする上記請求項5～12のいずれかに記載の乾式ト

ナー。

【請求項14】 上記記載のポリエステル樹脂のポリオール成分としてビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物を少なくとも含有することを特徴とする上記請求項5～13のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項15】 上記トナー中の着色剤の分散粒径が個数平均径で0.5 $\mu$ m以下であり、粒径が0.7 $\mu$ m以上の個数割合が5個数%以下であるトナーであることを特徴とする請求項10～14のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項16】 上記トナー中の着色剤の分散粒径が個数平均で0.3 $\mu$ m以下であり、個数平均が0.5 $\mu$ m以上の個数割合が10個数%以下であるトナーであることを特徴とする請求項1～15のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項17】 上記乾式トナーが離型材としてワックスを含有することを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項18】 上記乾式トナーが帯電制御剤を含有することを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項19】 少なくとも樹脂、着色剤からなるトナー組成物を有機溶剤に溶解または分散させ、該溶解物または分散物を水系媒体中で無機分散剤又は微粒子ポリマーの存在する中分散せしめ、該溶解物または分散物を重付加反応させ得られた乳化分散液の溶媒を除去することにより得られたことを特徴とする請求項1～18のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項20】 上記乾式トナーにおいて乳化分散液の固形分濃度が10～50%であることを特徴とする請求項19記載の乾式トナー。

【請求項21】 上記水系媒体中でポリエステル樹脂からなるトナー組成物を分散させ、無機分散剤、又は、微粒子ポリマーの存在する中、水系媒体中に分散させたイソシアネート基含有プレポリマーをアミン類により伸長反応及び架橋反応させ、得られた乳化分散液の溶媒を除去することにより得られたことを特徴とする請求項19又は20記載の乾式トナー。

【請求項22】 上記乾式トナーにおいて、乳化分散液の固形分濃度が10～50%であるトナーを使用することを特徴とする請求項21記載の乾式トナー。

【請求項23】 該トナーが二成分トナーであることを特徴とする請求項1～22のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項24】 上記請求項1～23のいずれかに記載の乾式トナーを用いたことを特徴とする画像形成装置。

【請求項25】 上記画像形成装置が多色画像を形成する装置であることを特徴とする請求項24記載の画像形成装置。

【請求項26】 上記画像形成装置が無端型の中間転写手段を有することを特徴とする請求項24又は25記載

の画像形成装置。

【請求項27】上記画像形成装置がブレードクリーニング手段を有することを特徴とする請求項24～26のいずれかに記載の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等に於ける静電荷像を現像する為の現像剤に使用されるトナー及び該トナーを使用する電子写真現像装置に関する。更に詳しくは直接または間接電子写真現像方式を用いた複写機、レーザープリンター及び、普通紙ファックス等に使用される電子写真用トナー、電子写真用現像剤及び電子写真現像装置に関する。更に直接または間接電子写真多色現像方式を用いたフルカラー複写機、フルカラーレーザープリンター及び、フルカラー普通紙ファックス等に使用される電子写真用トナー、電子写真用現像剤及び電子写真現像装置に関する。

【0002】また、本発明は、中間転写ベルト等の中間転写体を介在させて、像担持体から中間転写体へトナー像を転写する一次転写、中間転写体上の一次転写画像を転写材へ転写する二次転写の各転写工程を経て画像形成を行なうフルカラー電子写真画像形成方法に使用されるトナー、その製造方法及び画像形成装置に関する。

【0003】

【従来の技術】電子写真法や静電記録法を利用した画像形成装置において、静電潜像を経て画像情報を可視化する方法は、現在様々な分野で利用されている。例えば電子写真法においては、帯電工程に続く露光工程により感光体上に静電潜像を形成し、現像剤で静電潜像を顕像化し、転写、定着工程を経て画像情報が再生される。現像剤としては、磁性トナーまたは非磁性トナーを単独で用いる一成分現像剤と、トナーとキャリアからなる二成分現像剤とがある。トナーは、通常熱可塑性樹脂を顔料、必要に応じてワックス等の離型剤や帯電制御剤と共に溶融混練した後、微粉碎し、更に分級する混練粉碎法により製造されている。トナーには、必要ならば流動性やクリーニング性を改善するために、無機または有機の微粒子をトナー粒子表面に添加することもある。通常の混練粉碎法では、トナー形状および表面構造は不定形であり、使用材料の粉碎性や粉碎工程の条件により微妙に変化するものの、トナー形状および表面構造を任意に制御することは容易でない。また、トナーの粒度分布をさらに狭くすることは分級の能力の限界やコストアップにつながることから更なる向上困難な状況にある。また、トナー粒度分布における平均粒径については収率、生産性、コストから考えた場合、小粒径特に $6\mu\text{m}$ 以下にすることは粉碎トナーにとって非常に大きな課題となる。

【0004】次に粉碎で作製された不定形のトナーの帯電性は、一成分現像剤では現像ロールへの付着面積、二成分現像剤ではキャリアとの付着面積がトナー粒子毎に

相違するため、現像ロールまたはキャリアへの付着力が異なり現像されやすさも異なる。粒径が異なるトナーも1個のトナー粒子が持つ電荷量が異なるため、現像されやすさも異なる。これらの違いにより、現像されやすいトナーが選択的に現像され、現像され難いトナーが現像器内に残るので、現像性が経時変化してしまう。また、記録紙への転写においても、同様に転写されやすいトナーと転写され難いトナーが存在するため、トナーの飛び散り等の画質劣化が生じやすい。さらに、ワックス等の離型剤を内添してトナーを製造する場合、熱可塑性樹脂との組合せにより離型剤がトナー表面に露出することがある。特に、高分子量成分により弾性が付与されたやや粉碎され難い樹脂とポリプロピレンのような脆いワックスとの組合せでは、トナー表面にワックスの露出が多く見られる。離型剤の露出は定着時の離型性や転写後に感光体上に残留したトナーのクリーニングには有利であるが、トナー表面の流動化剤が機械力により容易に移動するため、現像ロール、感光体、キャリアのワックス汚染を招きやすくなり、画像形成装置の信頼性の低下に繋がる。

【0005】一方これら粉碎法によるトナーの問題点を克服するため、懸濁重合法によるトナーの製造方法が提案されている。この方法は粉碎工程が含まれていないため、トナー工程が練り工程、粉碎工程が必要でなくエネルギーの節約、生産時間の短縮、工程収率の向上等のコスト削減の寄与が大きい、またトナー粒子における粒度分布も粉碎法に比べシャープな分布が容易でなお且つ、ワックスの内包化による流動性向上の利点も広がる。このように多くの利点を有する重合法はバインダーの改良、工法改良等更なる研究が進められ多に期待されている工法である。しかし、懸濁重合法によるトナー工法にはいまだ解消されていない課題も多い。

【0006】重合法で得られるトナーは重合過程における表面張力が作用するため、混練粉碎法に比較すると粒子の真球度が高く、帯電安定性、転写性については有利であるが一方、クリーニング工程では像担持体上に残留したトナーをブレードでかきとることが困難となりクリーニング不良の発生や転写工程後に感光体状上に残留したトナーの影響で現像濃度が制御できないシステム的な問題をも発生させる。例えば、トナー形状に関わるところで特開平11-149177の中で形状係数 $SF-1$ が $1.10$ 以下の場合潜像担持体上に残った転写残トナーのクリーニングが難しくなりクリーニング不良が発生しやすいと記載されている。特開平8-44111号公報や特開平8-286416公報においては懸濁重合法が提案されている。懸濁重合法の場合懸濁状態において粒子を適当な大きさに調整する必要がある。このためには分散液を強度且つ高速に攪拌しトナー材料を微分散しなければ狙いの品質は作り込めない。しかし離型材とモノマーの粘度差が大きく且つ相溶性がないので、この段階で微分散

することは極めて困難である。この結果ワックスが樹脂中に存在しない粒子が多数発生しトナー粒子間の偏在を招きトナー帯電不安定の問題を発生させる。

【0007】また例えば、特開平5-34979では現像、転写、クリーニング、を備えた二成分現像装置において現像担持体を介して現像剤により顕在化し、それを転写材に転写して画像を得る画像形成方法において、それに用いられるトナー粒子が凹凸状をなすものを含んだ現像剤を用いることを特徴としている。この公報で記載されている凹凸形状を有するトナーは投影画像上に凸部があるトナーであり、キャリアを使用した二成分現像剤の中では、トナー凸部が攪拌によるストレスにより形状の変化が起こりクリーニング性の低下につながることも発生する。また重合法が懸濁重合であるためスチレンモノマーやアクリルモノマーの残留成分が含まれ環境上の問題として残される。またWAXを内包化するため流動性や感光体への付着は低減されるものの定着性については離型剤であるワックスが粒子界面状に存在する粉碎法に比べ内包化されている分、トナー表面に染み出しにくく定着効率が悪い層構成となるので消費電力に対しては不利なトナーとなってしまう。さらには定着性向上を図るためWAXを増量したり、WAXの分散粒径を大きくするためますますカラートナーにおける透明性が悪化するのでOHPによるプレゼンテーション用として用いるには困難となる。

【0008】重合トナー工法には懸濁重合の他、異型化が比較的可能な乳化重合法や溶解懸濁法などもあるが、乳化重合工法においてもスチレンモノマーの完全除去や乳化剤、分散剤の除去はむずかしく、昨今特に環境問題がクローズアップされるに至ってはますます課題は大きくなってきている。また、形状においても凹凸状にすることにより流動化剤として添加したシリカの凹部での付着が弱いことや、使用中の凹部へのシリカ移動により現像剤の長期使用においてシリカの脱離による感光体汚染の問題や定着ローラへの付着問題が発生しやすくなる。また、溶解懸濁法においては低温定着が可能なポリエステルレジンを使用できるメリットはあるが、オイルレス定着を達成するため、離型幅を広げるための高分子制御と生産の中で樹脂や着色剤を溶剤に溶解又は分散する工程において高分子量成分を加えるため液粘度が上がり生産性上の問題が発生しやすくなる。それらがまだ解消されていない。特に溶解懸濁法においては特開平9-15903公報の中で、トナー表面形状について球形トナー且つ凹凸形状にすることによりクリーニングの改善を図っているが、規則性のない不定形トナーであるため帯電安定性にかけ、さらに基本的な耐久品質や離型性を確保するための高分子量設計ができておらず満足すべき品質は得られていない。また、特開平11-149180公報にはイソシアネート基含有プレポリマーを伸長反応及び架橋反応させてなる乾式トナーにおいて水系媒体中で

アミン類との反応によりトナー粒子作製を試みているが、小粒径トナーは作製できるものの球型度を制御する条件は盛り込まれてはいないので狙いの形状制御はむずかしい。

【0009】一般に、電子写真プロセスを利用する画像形成方法は、現像、転写、クリーニング、定着の各工程を有するが、特に重合トナーにおいては静電潜像担持体としての感光体に形成される複数色のトナー像を中間転写体に順次重ねて一次転写し、この中間転写体に形成された複数色のトナー像よりなるカラー画像、又は単色画像を転写材に一括して二次転写することによりカラー画像、又は単色画像を得るカラー画像形成装置が知られているが、中間転写体から紙などの転写材への二次転写の後に、中間転写体上に転写残トナーが存在し、このトナーの除去及び処理法が課題の1つとなっているが、重合工法他で作製される球形トナーは転写に対しては有利な形状であるがクリーニングに対しては課題となる形状であることから改善が望まれる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来の技術における上記の様な問題を解決するためになされたものである。すなわち本発明の目的は、

1. トナー形状制御によりクリーニング不良を伴わずに高解像度、高画質の画像を多数回にわたり安定に形成することができるトナー及びトナー製造方法を提供する。

【0011】2. オイルレスとワックス含有トナーにおいて、消費電力が少なく且つ、カラー画像に必要な高転写性とOHP透過性を高い次元で両立させる新規なトナー及びそのトナーの製造方法を提供する。

3. 環境問題を考慮しトナー中に残存する低分子成分を低減した乾式トナー及び製造方法を提供する。

4. 転写効率がすぐれ、且つ転写残トナーが少なく高品位な画像が得られるトナー及び画像形成装置を提供する。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は少なくとも樹脂、着色剤を含有する乾式トナーであって、該トナーの円形度が0.960～1.000であって、且つ表面に複数のくぼみを有する球状粒子であることを特徴としている。また円形度は好ましくは0.980～1.000にすることにより球形度が上がり転写時の転写性がアップする。

【0013】またトナー表面の複数のくぼみは走査型電子顕微鏡(SEM画像)で測定すると、くぼみの長径は該トナー粒子径の1/2以下であり、且つ、粒子表面のくぼみの長径が1.0～5.0 $\mu$ mであること、好ましくは長径が1.0 $\mu$ m以上はくぼみの90%以上で、上限が5.0 $\mu$ mを超えないことが特徴となり、表面に複数のくぼみがあることで球形のクリーニングしにくさを補い且つ、不定形トナーに比べ転写性を向上させ帯電の

安定性を図っている。一般的には粉砕トナーや乳化重合で作られる凹凸上粒子は流動性向上のため添加するシリカなどが凹部に溜まりやすい問題や添加剤が高速の混合機で攪拌混合する場合、シリカの固定化に対し固定化しにくくシリカ微粒子が遊離し感光体汚染やキャリアへの付着など発生させることが懸念させるが今回のトナー表面上のくぼみは凹部がなだらかなくぼみであり、長径が1  $\mu\text{m}$ 以上あることが従来問題となりやすかった添加剤シリカの蓄積や移動及びシリカの固定化における遊離などは発生しない理由と推察される。図2にかかるトナーの電子顕微鏡写真である。図3はくぼみを有する粒子集合電子顕微鏡写真である。

【0014】本発明の乾式トナーは、乾式トナーが従来の粉砕トナーや昨今注目を浴びてきた球形の重合トナーでは達成できない低温定着性を達成しながらクリーニング不良を伴わず高解像度、高画質の画像を多数回に渡り安定に形成することができる特徴を本発明者らは見出した。本発明者はトナーの成分がカラートナーや省エネルギーに紙への親和性や幅広い分子量設計が可能なポリエステルレジンを使用しそれにより作られるトナー粒径と形状が定着性やホットオフセット及び耐久性等トナーの基本的要求性能を満足させ、なおかつ目的でもあるクリーニング性や高解像度、高画質を達成し本発明を完成させたものである。

【0015】すなわち、本発明のトナーにおいては少なくともポリエステル樹脂、着色剤を含むトナー組成物又はオイルレス定着を可能にする場合、ワックスを含む組成物を有機溶剤に溶解／又は分散させ、その組成物を水系媒体中で造粒し、造粒下で重付加反応が施されたトナーであって、造粒下で重付加反応及び脱溶剤が施されている中組成物温度、組成物の液濃度、脱溶剤における時間の適切な条件下、粒子含有中の溶剤が粒子内部より除去される時、トナー粒子におこる部分内圧不均衡化現象によりトナー粒子表面はなだらかな複数のくぼみが形成される。

【0016】上記に記載した条件の他、例えば蒸発スピードと真空度、液攪拌速度と液温度等の条件を適切に設定することにより複数のくぼみ形成条件が設定できる。本トナーにおいては電子写真、静電記録、静電印刷等に於ける静電荷像を現像する為の現像剤に使用されるトナー及び該トナーを使用する電子写真現像装置に関するトナーであるためトナーとしての特性バランスや性能を具備せねばならない。

【0017】まずトナーの基本性能を発現させるため樹脂の分子量設計として該トナーに含まれるポリエステル樹脂のTHF可溶分の分子量分布において、分子量のピークが1000～30000、30000以上成分が1%以上、且つ、数平均分子量が2000～15000であることが必要である。ピーク及び数平均分子量は低温定着を主に確保するため、また、30000以上成分については定着装

置でのオイルレス定着やオイル微量塗布定着など白、黒トナーでのオイルレス定着同様オイルレス化への手段となり得る。また30000以上成分や、該トナー中に含まれるトナーバインダーのTHF不溶分が1～15%であることはバインダー樹脂として強固な構造による複写マシンでの微粉化など発生を防ぐことで現像剤やマシンの耐久性アップにつながる。

【0018】さらにトナー中に含まれるポリエステル樹脂のTHF可溶分の分子量分布において、分子量1000以下成分が0.1～5%以下であることは低分子量成分による耐熱保存性低下を防ぐ重要な手段となる。分子量1000以下成分については多ければ耐熱保存性のみならず、長期保存による帯電性能低下が原因してのトナー飛散の発生につながる中で5%限度ラインである。本発明のトナーは、流動性においてワックス表面存在割合が少なくお且つ、微分散されているのでカラートナーの透明性に対し有効なトナー性能となる。このため、これらの事由により定着オイルを供給する必要がない小型で安価なカラー複写機、プリンターを設計することができる。また、本発明のトナーの製造方法によれば、従来の混練粉砕法では結果的に離型剤は粉砕面となり粒子外側の存在が多く、困難であった離型剤のトナー粒子内部への微分散化が可能となった。また懸濁重合トナーではワックスは樹脂中に内包化するため粉砕法に比較しワックス量に対しては離型効果の効率が劣る。また従来の重合法では結着樹脂として使用が困難であったポリエステル樹脂中に容易に分散することができ、かつトナーの形状を制御することが可能であるため、粉体特性が良好で、転写効率の高いトナーが設計可能となる。本発明のトナーは、粉砕トナーに比較し粒子中にワックスを微分散することが可能で且つ粉砕工法では4～6  $\mu\text{m}$ の小粒径トナーが生産性やコストの点で実現困難であったが非常に容易に達成が可能となった。ワックスの分散単位を微分散化でき、このためカラーの画像品位が高く、取り分けOHP透過画像の良好なトナーを提供できる。また本発明の乾式トナーは像担持体上に形成されたトナー像を無端状の中間転写体に一次転写する工程を数回繰り返して重ね転写画像を形成し、この中間転写体上の重ね転写画像を転写材上に二次転写する中間転写方式の画像形成方式に使用される乾式トナーは転写時に発生する転写不良やトナーのチリによる画像再現性不良が発生しないトナーを提供することが可能となる。また本発明の乾式トナーはトナー担持体に担持されたトナー像を転写材に転写する転写工程と、該転写後にトナー像担持体表面に残留したトナーをブレードを用いてクリーニングするクリーニング工程とを有する画像形成方法において本開発した乾式トナーは粉砕トナー不定形トナーレベルのクリーニング性を有し球形の重合トナーが困難とされるブレードクリーニング性が大幅に改善できた。以下詳細に説明する。

## 【0019】

【発明の実施の形態】本発明の乾式トナーは、少なくとも樹脂、着色剤を含有する乾式トナーであって該トナーの円形度が0.960～1.000であって且つ、表面に複数のくぼみを有することを特徴とする乾式トナーである。また、上記記載、該トナーにおける複数のくぼみが走査電子顕微鏡で撮影した（SEM像）画像上で測定したくぼみがトナー粒子径の1/2以下、且つ、くぼみの長径が1.0～5.0μmであること、好ましくは長径が1.0μm以上はくぼみの90%以上で上限が5.0μmを超えないことを特徴としている乾式トナーである。

【0020】（円形度の説明）本発明の乾式トナーの丸さの度合を表す円形度はフロー式粒子像分析装置FPIA-2000（株）製により計測される。

円形度

該トナーの平均円形度は0.960～1.000であり、特定の形状と形状の分布を有することが重要であり、平均円形度が0.960未満で、球形からあまりに離れた不定形の形状、すなわち本発明で言う平均円形度が0.960未満のトナーでは、満足した転写性やチリのない高画質画像が得られない。不定形の粒子は感光体等への平滑性媒体への接触点が多く、また突起先端部に電荷が集中することからファンデルワールス力や鏡像力が比較的球形な粒子よりも付着力が高い。そのため静電的な転写工程においては、不定形粒子と球形の粒子の混在したトナーでは球形の粒子が選択的に移動し、文字部やライン部画像抜けが起こった。また残されたトナーは次の現像工程のために除去しなければならず、クリーン装置が必要であったり、トナーイールド（画像形成に使用されるトナーの割合）が低かったりする不具合が生じる。粉碎トナーの円形度は通常0.910～0.920である。具体的な円形度の測定法を下記に示す。

【0021】形状の計測方法としては粒子を含む懸濁液を平板上の撮像部検知帯に通過させ、CCDカメラで光学的に粒子画像を検知し、解析する光学的検知帯の手法が適当である。この手法で得られる投影面積の等しい相当円の周囲長を、実在粒子の周囲長で除した値である平均円形度が0.960以上のトナーが適正な濃度の再現性のある高精細な画像を形成するのに有効である事が判明した。より好ましくは、平均円形度が0.980～1.000である。この値はフロー式粒子像分析装置FPIA-2000により平均円形度として計測した値である。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固形物を除去した水100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～0.5ml加え、更に測定試料を0.1～0.5g程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、分散液濃度を3000～1万個/μlとして前記装置によりトナーの形状及

び分布を測定することによって得られる。

【0022】トナーの丸さの度合いを表す係数としては円形度の他にもある。例えば、ルーゼックスによって測定されるSF-1と呼ばれる形状係数がある。SF-1の定義は下記式（1）で示される量の平均値である。

$$SF-1 = L^2 / S \times \pi / 4 \times 100 \quad (1)$$

（但し、Lはトナー粒子径の最大長を表し、Sはトナー粒子の投影面積を表す。）

【0023】サンプリング個数は通常50以上であり、好ましくは100個以上である。測定は複数のトナー粒子を撮影したSEM（走査型電子顕微鏡）画像のルーゼックスと呼ばれる画像処理解析装置による。使用する走査型電子顕微鏡は汎用のものでもFE-SEMでもよい。本発明のトナーはSF-1による形状係数にすると100～140の範囲に入る。また、該トナーは表面に複数のくぼみを有することを特徴とし、該トナー表面には走査型電子顕微鏡S-2700型SEM（日立製SEM画像）で観察したくぼみが複数存在する。そのくぼみの長径はトナー粒子径の1/2以下、且つ、1.0～5.0μmであること、好ましくは長径が1.0μm以上はくぼみの90%以上で、上限が5.0μmを超えないものであるという特徴を有するが測定はSEM像の5000倍で撮影した10画面の中から粒子径及びくぼみが測定可能な粒子を選びくぼみの長径とトナー粒径を測定する。くぼみは1.0μm以下の複数のくぼみは凹凸状トナーの問題と同じ凹部へのシリカ蓄積やシリカ混合後シリカの遊離による問題、例えば感光体への固着を発生しやすい。また、5μmより大きい場合は不定形粉碎トナー以上に帯電の安定性の低下が見られた。これは凹部が多くなり結果として凸部が存在し凸に電解集中や現像剤攪拌時のストレスの影響を受け劣化につながったと推察される。さらにかぶりや耐久性も低下した。そのトナーの平均粒径は4～9μmである。4μm以下の場合にはトナーの浮遊による人体への影響も心配された9μm以上では感光体上のトナー像の鮮鋭度が低下し解像力も低下してくる。該トナーにおいて最も高い組成の樹脂がポリエステル樹脂であることを特徴としている乾式トナーである。

【0024】本発明の乾式トナーは表面に複数のくぼみを有する乾式トナーであるが、少なくとも該トナーにおける最も高い組成の樹脂は変性ポリエステル樹脂であり、樹脂、着色剤、含有する組成物であって、そのトナー組成物を有機溶剤に溶解／又は分散させ、その組成物を水系媒体中で造粒し、造粒下で重付加反応が施されたトナー又はプレポリマーを含むトナー組成物を水系媒体中で分散する工程中にウレアー結合をさせ、高分子生成又は架橋をさせることにより定着性能、ホットオフセット性能光沢性能を満足させるトナーが得られる。

【0025】また、装置が完全オイルレスの場合にはトナー組成成分としてワックスに代表される離型剤が加え



られる。ワックスはトナー中に限らずローラーに含込させるケースもあり、この場合は少量のワックス又はワックスなしでも十分効果が得られる。ワックスはトナー表面の露出面積が、大きければ大きい程、定着性はよくなるが、トナーが不定形になりやすくさらに表面に露出することで流動性低下やキャリアへの汚染、感光体への固着等の副作用で知られる。従いSF-1を120以下にするためにはWAXはトナー粒子内部にあって粒子表面の露出は少ない方が球形になりやすい。乾式トナーの中でも特にフルカートナーは耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性などの基本的特性に加え、これらと相反する色再現性・透明性・光沢性などの特性が求められている。これを実現するためには、着色剤やワックスの分散性を向上させ（色再現性・透明性）、シャープな分子量分布を持たせる（透明性・光沢性）ことを必須としながら、低温定着性や耐ホットオフセット性も満足させなければならない。本発明のトナーは、水中でレジン、着色剤を別途分散させた油相を水中で造粒するのでポリエステル樹脂を初期から選択できる利点があり定着性能やオフセット性能をバランスさせるには好適な工法である。特に前述したカラー性能である光沢性や透明性、色再現を満足させるには組成上ポリエステルを使用可能にすることは大きなメリットである。さらにラジカルな反応を伴う重合法に対してモノマーが残らないなど環境的、臭気上のメリットを生む。トナーの帯電性能や離型性能を付与させる目的で帯電制御剤や離型剤が通常組成に加えられるが、また本発明のトナーにおいても着色剤と共に加えても構わない。またはトナー粒子作製後トナー粒子表面に固定化してもそれぞれの性能は発揮することができる。

【0026】耐ホットオフセット性に関しては、これまでもバインダー樹脂の分子量分布を制御する様々な検討が行われてきた。低温定着性と耐ホットオフセット性という相反する性質の両立を図るために例えば、分子量分布の広いバインダー樹脂を用いたり、また、分子量が数十万・数百万の高分子成分と、分子量が数千から数万の低分子成分の、少なくとも2つの分子量ピークを有するような樹脂を混合し、それぞれの成分の機能を分離したりする方法である。高分子成分は架橋構造を持っているかゲルの状態であるとホットオフセットにはより効果的である。しかし、光沢性や透明性なども求められているフルカートナーにおいては、高分子成分の多量の導入は好ましくない。本発明のトナーは前記ウレア結合でポリエステルを伸長させ高分子量化できるので、透明性や光沢性を満足しながら、ホットオフセットに効果がある高分子量成分を適正な量1%以上加えることで、耐ホットオフセット性をも達成することが可能になった。

【0027】トナー組成物を水系媒体中で造粒し、造粒下で重縮合反応が施されたトナーバインダー成分の分子量分布は以下に示す方法により測定される。トナー約1

gを三角フラスコで精秤した後、THF（テトラヒドロフラン）10～20gを加え、バインダー濃度5～10%のTHF溶液とする。40℃のヒートチャンバー内でカラムを安定させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHFを1ml/minの流速で流し、前記THF試料溶液20μlを注入する。試料の分子量は、単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とリテンションタイムとの関係から算出する。検量線はポリスチレン標準試料を用いて作成される。単分散ポリスチレン標準試料としては、例えば東ソー社製の分子量 $2.7 \times 10^2 \sim 6.2 \times 10^6$ の範囲のものを使用する。検出器には屈折率（RI）検出器を使用する。カラムとしては、例えば東ソー社製のTSK gel、G1000H、G2000H、G2500H、G3000H、G4000H、G5000H、G6000H、G7000H、GMHを組み合わせて使用する。

【0028】メインピーク分子量は、通常1000～30000、好ましくは1500～10000、さらに好ましくは2000～8000である。分子量1000未満成分の量が増えると耐熱保存性が悪化傾向となり、分子量30000以上成分が増えると単純には低温定着性が低下傾向になるがバランスコントロールで低下を極力押さえることも可能である。分子量30000以上の成分の含有量は1%以上で、トナー材料により異なるが好ましくは3～6%である。1%未満では充分な耐ホットオフセット性が得られず、10%以上では光沢性、透明性が悪化するケースも発生する。

【0029】Mnは2000～15000でMw/Mnの値は5以下が好ましい。5以上だと、シャープメルト性に欠け、光沢性が損なわれる。またTHF不溶分を1～10%含むポリエステル樹脂を使用することでホットオフセット向上につながる。THF不溶分はカラートナーにおいてはホットオフセットには効果があるものの光沢性やOHPの透明性については確実にマイナスであるが離型幅を広げるなどには1～10%内で効果を発揮するケースもある。

【0030】測定方法については下記に示す。

THF不溶分測定方法

樹脂又はトナー約1.0g（A）を秤量する。これにTHF約50gを加えて20℃で24時間静置する。

【0031】これを、まず遠心分離で分けJIS規格（P3801）5種Cの定量用ろ紙を用いてろ過する。このろ液の溶剤分を真空乾燥し樹脂分のみ残査量（B）を計測する。

【0032】この残査量がTHF溶解分である。THF不溶解分（%）は下記式より求める。

$$\text{THF不溶解分}(\%) = (A - B) / A$$

トナーの場合樹脂以外のTHF不溶解成分量（W1）とTHF溶解成分量（W2）は別途公知の方法例えばTG法による熱減量法で調べておき下記式より求める。



THF不溶解分(%) =  $(A - B - W2) / (A - W1 - W2) \times 100$

続いて使用したトナーについて説明する。

【0033】少なくとも樹脂、着色剤からなるトナー組成物を有機溶剤に溶解または分散させ、該溶解物または分散物を水系媒体中で無機分散剤又は微粒子ポリマーの存在する中分散せしめ、該溶解物または分散物を重付加反応させ得られた乳化分散液の溶媒を除去することにより得られ、さらには水系媒体中にポリエステル樹脂からなるトナー組成物を分散させてトナー粒子を形成する乾式トナーの製法において、無機分散剤又は微粒子ポリマーの存在する中、水系媒体中に分散させたイソシアネート基含有プレポリマーをアミン類により伸長反応及び架橋反応させ、得られた乳化分散液の溶媒を除去することにより得られることを特徴としている。具体的な製法としてイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)とアミン類(B)との反応物などが挙げられる。他にもイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)としては、ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート(3)と反応させた物などが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基(アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【0034】ポリオール(1)としては、ジオール(1-1)および3価以上のポリオール(1-2)が挙げられ、(1-1)単独、または(1-1)と少量の(1-2)の混合物が好ましい。ジオール(1-1)としては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオールなど)；アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)；脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど)；ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2~12のアルキレングリコールと

の併用である。3価以上のポリオール(1-2)としては、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど)；3価以上のフェノール類(トリスフェノールP、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど)；上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0035】ポリカルボン酸(2)としては、ジカルボン酸(2-1)および3価以上のポリカルボン酸(2-2)が挙げられ、(2-1)単独、および(2-1)と少量の(2-2)の混合物が好ましい。ジカルボン酸(2-1)としては、アルキレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など)；アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)；芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4~20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸である。3価以上のポリカルボン酸(2-2)としては、炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸(2)としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど)を用いてポリオール(1)と反応させてもよい。

【0036】ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1~1/1、好ましくは1.5/1~1/1、さらに好ましくは1.3/1~1.02/1である。

【0037】ポリイソシアネート(3)としては、脂肪族ポリイソシアネート(テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど)；脂環式ポリイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど)；芳香族ジイソシアネート(トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど)；芳香脂肪族ジイソシアネート( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど)；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

【0038】ポリイソシアネート(3)の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]の当量比[NCO]/[OH]として、通常5/1~1/1、好ましくは4/1~1.2/1、さらに好ましくは2.5/1~1.5/1である。[NCO]/[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。[NC

0]のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のポリイソシアネート(3)構成成分の含有量は、通常0.5~40重量%、好ましくは1~30重量%、さらに好ましくは2~20重量%である。0.5重量%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40重量%を超えると低温定着性が悪化する。

【0039】イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中の1分子当たり含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5~3個、さらに好ましくは、平均1.8~2.5個である。1分子当たり1個未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0040】アミン類(B)としては、ジアミン(B1)、3価以上のポリアミン(B2)、アミノアルコール(B3)、アミノメルカプタン(B4)、アミノ酸(B5)、およびB1~B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)などが挙げられる。ジアミン(B1)としては、芳香族ジアミン(フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど)；脂環式ジアミン(4,4'-ジアニノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど)；および脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど)などが挙げられる。3価以上のポリアミン(B2)としては、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミンなどが挙げられる。アミノアルコール(B3)としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン(B4)としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸(B5)としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。B1~B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)としては、前記B1~B5のアミン類とケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類(B)のうち好ましいものは、B1およびB1と少量のB2の混合物である。

【0041】さらに、必要により伸長停止剤を用いてウレア変性ポリエステルの分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン(ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの(ケチミン化合物)などが挙げられる。

【0042】アミン類(B)の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のイソシアネート基[NCO]と、アミン類(B)中のアミノ基[NHx]の当

量比[NCO]/[NHx]として、通常1/2~2/1、好ましくは1.5/1~1/1.5、さらに好ましくは1.2/1~1/1.2である。[NCO]/[NHx]が2を超えたり1/2未満では、ウレア変性ポリエステル(i)の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。本発明においては、ウレア結合で変性されたポリエステル(i)中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常100/0~10/90であり、好ましくは80/20~20/80、さらに好ましくは、60/40~30/70である。ウレア結合のモル比が10%未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0043】本発明のウレア変性ポリエステル(i)は、プレポリマー法などにより製造される。ウレア変性使用されるポリエステルの数平均分子量は通常2000~15000、好ましくは2000~10000、さらに好ましくは2000~8000である。15000を超えると低温定着性及びフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。2000以下では低分子量成分の影響で保存性が低下する。

【0044】本発明においては、前記ウレア結合で変性されたポリエステル(i)単独使用だけでなく、この(i)と共に、変性されていないポリエステル(ii)をトナーバインダー成分として含有させることもできる。

(ii)を併用することで、低温定着性及びフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。(ii)としては、前記(i)のポリエステル成分と同様なポリオール(1)とポリカルボン酸(2)との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも(i)と同様である。また、(ii)は無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されていてもよい。

(i)と(ii)は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、(i)のポリエステル成分と(ii)は類似の組成が好ましい。(ii)を含有させる場合の(i)と(ii)の重量比は、通常5/95~80/20、好ましくは5/95~30/70、さらに好ましくは5/95~25/75、特に好ましくは7/93~20/80である。

(i)の重量比が5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

【0045】(ii)の水酸基価は5以上であることが好ましく、(ii)の酸価は通常1~30、好ましくは5~20である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすい傾向がある。

【0046】本発明において、トナーバインダーのガラス転移点(Tg)は通常55~75℃、好ましくは55~65℃である。50℃未満ではトナーの耐熱保存性が

悪化し、75℃を超えると低温定着性が不十分となる。ウレア変性ポリエステル樹脂の共存により、本発明の乾式トナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。

【0047】(離型剤)本発明のトナーに用いるワックスとしては、融点が50～120℃の低融点のワックスが、バインダー樹脂との分散の中でより離型剤として効果的に定着ローラーとトナー界面との間で働き、これにより定着ローラーにオイルの如き離型剤を塗布することなく高温オフセットに対し効果を示す。尚、本発明におけるワックスの融点は、示差走査熱量計(DSC)による最大吸熱ピークとした。

【0048】本発明において使用できる離型剤として機能するワックス成分としては、以下の材料が使用できる。即ち、具体例としては、ロウ類及びワックス類としては、カルナウバワックス、綿ロウ、木ロウ、ライスワックス等の植物系ワックス、ミツロウ、ラノリン等の動物系ワックス、オゾケライト、セルシン等の鉱物系ワックス、およびパラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタム等の石油系ワックス等が挙げられる。またこれら天然ワックスの外に、フィッシャー・トロプシュワックス、ポリエチレンワックス等の合成炭化水素ワックス、エステル、ケトン、エーテル等の合成ワックス等が挙げられる。さらに、1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、無水フタル酸イミド、塩素化炭化水素等の脂肪酸アミド及び、低分子量の結晶性高分子樹脂である、ポリn-ステアリルメタクリレート、ポリn-ラウリルメタクリレート等のポリアクリレートのホモ重合体あるいは共重合体(例えば、n-ステアリルアクリレート-エチルメタクリレートの共重合体等)等、側鎖に長いアルキル基を有する結晶性高分子等も用いることができる。

【0049】(着色剤)本発明者らはトナーの流動性、転写性、定着性、ホットオフセット性、高画質、耐熱保存性、高い画像濃度や、特にカラートナーについての光沢性、OHPでの透明性、について鋭意検討したところ、変性されたポリエステルを少なくともトナーバインダーとして含有する乾式トナーにおいて変性ポリエステルが着色剤を形成する顔料粒子の優れた分散剤として効果を発揮し顔料粒子の特定の分散粒径が得られることを発見した。すなわち、本発明に係わる結着樹脂は例えばポリエステルレジンにウレタンとウレアー結合により高分子量化することで得られる変性ポリエステルは、トナーバインダーとしてポリエステルレジンに低温定着性やカラートナーの透明性が確保できる上、ウレアー結合の塩基性の分子が溶剤中で顔料分散に強い分散力を示し高度な顔料分散を可能にした。これはウレアー結合を有する塩基性ポリエステルの塩基性分子が顔料系着色剤との双方の作用により溶剤中での高分散性を可能としている

と考えられる。

【0050】すなわちこのときのトナー粒子中の顔料系着色剤の分散粒径が個数平均径で0.5μm以下であり、個数平均径が0.7μm以上の個数割合が5個数%以下をコントロールすることで小粒径トナーでの高画質化やフルカラートナーでのOHPでの透明性を、定着性を確保しながら高いレベルの課題を達成できたものである。また、顔料系着色剤の分散性については顔料系着色材をあらかじめ分散を上げた顔料系分散材にすることでさらに顔料系着色材の分散粒径はさらに小さくなる。つまり樹脂に対し高濃度の顔料系着色剤を高せん断力下で混合混練りしたマスターバッチを使用して上記トナー成分を調整する方法により特にフルカラートナーにおける透明性の優れたトナーが得られる。

【0051】すなわち、少なくとも着色剤が樹脂中に分散された着色剤のマスターバッチ、該マスターバッチを使用したウレアー結合を有する変性されたポリエステルを少なくともトナーバインダーとして含有する乾式トナーにおいて、分散粒径が個数平均径で0.3μm以下であり、個数平均径が0.5μm以上の個数割合が10個数%以下で達成されることを見出した。すなわち、小粒径トナー中の顔料粒子の個数平均粒径が0.5μmを超えると画像解像力が悪くなり昨今のデジタル方式の高画質画像には適さなくなる。また平均値ばかりではなく個数平均径が0.7μm以上の顔料系着色剤が存在すると画像解像力が低下してくるので個数割合が10個数%以下が限度となってくる。また特にカラートナーにおいては解像力や色再現を忠実に及ぶOHPでの透明性を得るためには顔料着色材の分散粒径をさらに下げる必要がある。つまり分散粒径が個数平均径で0.3μm以上ではフルカラー機での色再現性や透明性が低下してくる。また平均粒径だけではなく分散粒径の分布がカラートナーの色再現性や透明性に影響し0.5μm以上の個数割合が10%以上存在すると色再現性や透明性が低下してくる。

顔料系着色材の分散粒径測定：トナーをエポキシ樹脂に包埋しミクロトームMT6000-XL(盟和商事)にてトナー約100μmに超薄切片化した測定サンプルを用意する。

【0052】これを電子顕微鏡日立製H-9000NAを用いて加速電圧100kVにしてTEM写真を得る。その画像情報をIMAGE ANALYZERの画像処理解析装置LUXEIIIにて画像データに変換する。対象顔料系着色材粒子は粒径にして0.1μm以上の粒径を有する粒子について無作為にサンプリングが100回を超えるまで測定を繰り返し平均粒径と分布を求めた。

【0053】本発明の着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロ

ー ( 10G、5G、G )、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー ( GR、A、RN、R )、ピグメントイエロー-L、ベンジジンイエロー ( G、GR )、パーマネントイエロー ( NCG )、バルカンファストイエロー ( 5G、R )、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエロー-BGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リゾールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド ( F2R、F4R、FRL、FRL-L、F4RH )、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リゾールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ボグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー ( RS、BC )、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。着色剤の含有量はトナーに対して通常1~15重量%、好ましくは3~10重量%である。

【0054】本発明で用いる着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先にあげた変性、未変性ポリエステル樹脂の他にポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-アロピレン共重合体、スチレン-ビニル

トルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

【0055】本マスターバッチはマスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合、混練してマスターバッチを得る事ができる。この際着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いる事ができる。またいわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いる事ができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

【0056】( 帯電制御剤 ) 本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩 ( フッ素変性4級アンモニウム塩を含む )、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89 ( 以上、オリエント化学工業社製 )、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415 ( 以上、保土谷化学工業社製 )、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSYVP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブ

ルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ N EG VP2036、コピーチャージ NX VP434 (以上、ヘキスト社製)、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147 (日本カーリット社製)、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

【0057】本発明において荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して、0.1~10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、0.2~5重量部の範囲がよい。10重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。これらの帯電制御剤、離型剤はマスターバッチ、樹脂とともに熔融混練する事もできるし、もちろん有機溶剤に溶解、分散する際に加えても良い。

【0058】(外添剤)本発明で得られた着色粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、 $5\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $5\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20 \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01~5重量%であり、特に0.01~2.0重量%であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレイ、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。中でも、流動性付与剤としては、疎水性シリカ微粒子と疎水性酸化チタン微粒子を併用するのが好ましい。特に両微粒子の平均粒径が $50\text{ nm}$ 以下のものを使用して攪拌混合を行なった場合、トナーとの静電力、ファンデルワールス力は格段に向上することより、所望の帯電レベルを得るために行なわれる現像機内部の攪拌混合によっても、トナーから流動性付与剤が脱離することなく、ホタルなどが発生しない良好な画像品質が得られて、さらに転写残トナーの低減が図られることが明らかになった。

【0059】酸化チタン微粒子は、環境安定性、画像濃度安定性に優れている反面、帯電立ち上がり特性の悪化傾向にあることより、酸化チタン微粒子添加量がシリカ微粒子添加量よりも多くなると、その副作用の影響が大

きくなることが考えられる。しかし、疎水性シリカ微粒子及び疎水性酸化チタン微粒子の添加量が0.3~1.5wt%の範囲では、帯電立ち上がり特性が大きく損なわれず、所望な帯電立ち上がり特性が得られ、すなわち、コピーの繰り返しを行なっても、安定した画像品質が得られて、トナー吹きも抑制できることが判った。

(変性ポリエステル樹脂の製造方法) トナーバインダー用レジンに以下の方法などで製造することができる。ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、 $150 \sim 280^\circ\text{C}$ に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで $40 \sim 140^\circ\text{C}$ にて、これにポリイソシアネート(3)を反応させ、イソシアネート基を有するプレポリマー(A)を得る。さらに(A)にアミン類(B)を $0 \sim 140^\circ\text{C}$ にて反応させ、ウレア結合で変性されたポリエステルを得る。

(3)を反応させる際および(A)と(B)を反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤(トルエン、キシレンなど);ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど);エステル類(酢酸エチルなど);アミド類(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)およびエーテル類(テトラヒドロフランなど)などのイソシアネート(3)に対して不活性なものが挙げられる。ウレア結合で変性されていないポリエステル(ii)を併用する場合は、水酸基を有するポリエステルと同様な方法で(ii)を製造し、これを前記(i)の反応完了後の溶液に溶解し、混合する。

【0060】乾式トナーは以下の方法で製造することができるが勿論これらに限定されることはない。

(水系媒体中でのトナー製造法) この中で変性ポリエステル樹脂とはポリエステル樹脂中にエステル結合以外の結合基が存在したり、またポリエステル樹脂中に構成の異なる樹脂成分が共有結合、イオン結合などで結合した状態をさし、例えば、ポリエステル末端をエステル結合以外のもので反応させたもの。具体的には末端に酸基、水酸基と反応するイソシアネート基などの官能基を導入し、活性水素化合物とさらに反応させ末端を変性したものをいう。

【0061】さらに活性水素基が複数存在する化合物であればポリエステル末端同士を結合させたもの(ウレア変性ポリエステル、ウレタン変性ポリエステルなどがある。)

また、ポリエステル主鎖中に二重結合などの反応性基を導入し、そこからラジカル重合を起こして側鎖に炭素-炭素結合のグラフト成分を導入したもの(スチレン変性、アクリル変性ポリエステルなど)

また、ポリエステルの主鎖中に構成の異なる樹脂成分を共重合させたもの。例えば末端がカルボキシル基、水酸

基、エポキシ基、メルカプト基によって変性されたシリコン樹脂と共重合させたもの（シリコン変性ポリエステルなど）

本発明に用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などが挙げられる。

【0062】トナー粒子は、水系媒体中でイソシアネート基を有するプレポリマー（A）からなる分散体を、アミン類（B）と反応させて形成しても良いし、あらかじめ製造したウレア変性ポリエステル（i）を用いても良い。水系媒体中でウレア変性ポリエステル（i）やプレポリマー（A）からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中にウレア変性ポリエステル

（i）やプレポリマー（A）からなるトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。プレポリマー（A）と他のトナー組成物である（以下トナー原料と呼ぶ）着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、荷電制御剤、未変性ポリエステル樹脂などは、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

【0063】分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を2～20 $\mu$ mにするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1000～3000rpm、好ましくは500～2000rpmである。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1～5分である。分散時の温度としては、通常、0～150℃（加圧下）、好ましくは40～98℃である。高温なほうが、ウレア変性ポリエステル（i）やプレポリマー（A）からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

【0064】ウレア変性ポリエステル（i）やプレポリマー（A）を含むトナー組成物100部に対する水系媒体の使用量は、通常50～2000重量部、好ましくは100～1000重量部である。50重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2000重量部を超えると経済的な

い。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

【0065】トナー組成物が分散された油性相を水が含まれる液体に乳化、分散するための分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシンやN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

【0066】またフルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2～10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジナトリウム、3-〔オメガフルオロアルキル（C6～C11）オキシ〕-1-アルキル（C3～C4）スルホン酸ナトリウム、3-〔オメガフルオロアルカノイル（C6～C8）-N-エチルアミノ〕-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル（C11～C20）カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸（C7～C13）及びその金属塩、パーフルオロアルキル（C4～C12）スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-（2ヒドロキシエチル）パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル（C6～C10）スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル（C6～C10）-N-エチルスルホンニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル（C6～C16）エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

【0067】商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113（旭硝子社製）、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129（住友3M社製）、ユニダインDS-101、DS-102、（タイキン工業社製）、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833（大日本インキ社製）、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、（トーケム



プロダクツ社製)、フタージェントF-100、F150(ネオス社製)などが挙げられる。

【0068】また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル(C6-C10)スルホンアミドプロピトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロンS-121(旭硝子社製)、フロラードFC-135(住友3M社製)、ユニダインDS-202(ダイキン工業社製)、メガファックF-150、F-824(大日本インキ社製)、エクトップEF-132(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-300(ネオス社製)などが挙げられる。

【0069】特に球形にしてさらにトナー粒子の表面に粒子径の1/2以下且つ、1~5 $\mu$ mのくぼみを形成させるには特に分散剤として、水に難溶の無機化合物分散剤、例えばリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなどを用いるまたは他の分散剤と併用し脱溶剤条件との組み合わせでくぼみのあるトナー粒子の作製が可能となる。また微粒子ポリマーも無機分散剤と同様な効果が確認された。例えばMMAポリマー微粒子1、及び3 $\mu$ m、

微粒子0.5及び2 $\mu$ m、 — 微粒子 1 $\mu$ m、PB-200H(花王製)SGP(総研)、

SB(積水化成工業)、SGP-3G(総研)

(積水) 、また上記の無機分散剤、微粒子ポリマーとの併用して使用可能な分散剤としては、高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -シアノアクリル酸、 $\alpha$ -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、アクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミ

ドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフエニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

【0070】得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に短時間で蒸発除去する方法を採用することができる。なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。

【0071】分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、伸長および/または架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

【0072】さらに、トナー組成物の粘度を低くするために、ウレア変性ポリエステル(i)や(A)が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が100℃未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。プレポリマー(A)100部に対する溶剤の使用量は、通常0~300部、好ましくは0~100部、さらに好ましくは25~70部である。溶剤を使用した場合は、伸長および/または架橋反応後、常圧または減圧下にて加温し除去する。

【0073】この溶剤除去条件によりトナーの球形度及びトナー粒子表面のくぼみの形成状態が適宜調整できる。くぼみを適切な径に調整するためには前述した分散



剤の他、脱溶剤条件を設定することが必要で条件としては、水系媒体中に乳化分散させた液の油相固形分を10～50%にし脱溶剤時間を200g当り60分以内で脱溶剤する必要がある。これは油相中に含有される溶剤が短時間で蒸発するため油相が不均衡な体積収縮が起こったと考えられる。油相固形分が50%以上の場合は蒸発溶剤が少なく体積収縮の起こる条件が低下し10%以下については生産性が著しく低下する。時間についても長くなると体積収縮が発生しにくくなるのでくぼみは少なくなる。しかし上記の条件は絶対的な条件ではなく、温度、脱溶剤時間をバランスさせることも必要になる。

【0074】伸長および／または架橋反応時間は、プレポリマー(A)の有するイソシアネート基構造とアミン類(B)の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分～40時間、好ましくは2～24時間である。反応温度は、通常、0～150℃、好ましくは40～98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

【0075】乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行われた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体中で行うことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行うのが好ましい。

【0076】得られた乾燥後のトナーの粉体と離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子、着色剤微粒子などの異種粒子とともに混合したり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

【0077】具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル(ホソカワミクロン社製)、I式ミル(日本ニューマチック社製)を改造して、粉碎エア圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム(奈良機械製作所社製)、クリアトロンシステム(川崎重工工業社製)、自動乳鉢などがあげられる。

【0078】(二成分用キャリア)本発明のトナーを2成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1～10重量

部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径20～200μm程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリコン樹脂等が使用できる。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径1μm以下のものが好ましい。平均粒子径が1μmよりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

【0079】また、本発明のトナーはキャリアを使用しない1成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。次にクリーニング装置について説明する。

【0080】図4は画像形成装置の要部断面構成図である。この例では、画像形成装置として、電子写真式複写機を例示している。同図4において、1は潜像担持体としての感光体ドラムであり、図面の矢印方向に回転し、その周囲には帯電器2が配置されており、原稿から読み取った画像に対応したレーザ光3が露光手段として照射される。さらに感光体1の周囲には現像装置4と、給紙手段7と、転写装置5と、クリーニング装置6および除電ランプ9が配置されている。上記現像装置4は、さらに現像ローラ41および42と、パドル状攪拌部材43と、攪拌部材44と、ドクター45と、トナー補給部46と、補給ローラ47を備えている。またクリーニング手段6はクリーニングブラシ61とクリーニングブレード62を備えている。なお、上記現像装置4の上下に配置されている番号81と82の部材は現像装置を着脱あるいは支持するためのガイドレールである。

【0081】クリーニング装置のクリーニング・ブレード61に関しても、その寿命を検知することが可能である。クリーニング・ブレード61は作像中は常に感光体

に当接し、感光体の回転に伴って磨耗する。クリーニング・ブレードが磨耗すると、感光体面の残留トナー除去機能が低下し、複写画像品質が劣化する。また磨耗しなくともトナーが真球に近く流動性が粉砕型トナーに比べ改善されると転写性は向上するもののクリーニングにおいては設置されたブレードを通り抜けクリーニング不良が発生しやすく重合トナーの問題とされる。この問題に対し本開発のトナーの円形度が0.960~1.000で、且つ複数のくぼみを有する乾式トナーはブレードクリーニング方式に対し残トナーが少なく、クリーニングブラシに対しトナーの円形度が0.96以上においても

良好にクリーニングできることを示した。またクリーニングブレードの磨耗に対しても劣化が少ない結果となった。これはポリエステルレジンの柔軟性が関係しているものと推察される。

【0082】

【実施例】以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。なお、各実施例で用いたトナーを表1に示す。

【0083】

【表1】

実 例	使用バインダー	使用バインダー	組成(U /D)	分散剤又はP 顆粒子	溶解剤h	Mp	Mw3万 以上成 分%	Mn	Mw1000以 下%	THF不 溶分%	断面	原料径 μm	原料径 μm以上 %	Mz試 料μm	原料径 μm以上 %	Tg(°C)
1	Urea変性(1)	Dead (a)	10/90	リン酸三Ca	45~50	7000	0	4000	8	0	10					62
2	Urea変性(2)	Dead (b)	20/80	リン酸三Ca	45~50	5500	4	6000	7	12	10					64
3	Urea変性(1)	Dead (a)	3/97	リン酸三Ca	45~50	5000		2800	4		15					65
4	Urea変性(1)	Dead (a)	50/50	リン酸三Ca	50~60	6000	10	4500	4	8	8					58
5	Urea変性(1)	Dead (a)	10/90	リン酸三Ca	50~60	5000	3	3800	2	3	9					62
6	Urea変性(1)	Dead (b)	10/90	リン酸三Ca	50~60	5000	4	4200	2	5	12					62
7	Urea変性(1)	Dead (c)	10/90	リン酸三Ca	50~60	7000	4	4200	3	4	0.5					83
8	Urea変性(1)	Dead (d)	10/90	リン酸三Ca	50~60	7000	4	4200	3	4	2					83
9	Urea変性(1)	Dead (e)	10/90	リン酸三Ca	50~60	7000	3	5000	5	4	20	0.4	3.5	0.2	2	63
10	Urea変性(2)	Dead (f)	10/90	リン酸三Ca	50~60	5000	5	4000	4	3	35					57
11	Urea変性(1)	Dead (g)	10/90	リン酸三Ca	45~50	5000	3	3000	2	5	15					50
12	Urea変性(1)	Dead (h)	10/90	リン酸三Ca	45~50	6000	6	4000	4	3	10					53
13	プレポリマー(3)	Dead (a)		リン酸三Ca	60	4000	3	4000	5	4	6	0.5	4.5			63
14	プレポリマー(4)	Dead (a)		炭酸Na	60	5500	5	3400	5	4	8	0.3	3.5			67
15	プレポリマー(5)	Dead (i)		リン酸三Ca	60	7500	4	4500	4	2	15	0.4	4			61
比較 1	—	(比較1)	—	ハイドロキサイト	8	6000	0	4000	6	0	15	0.6	5			62
比較 2	クレタン変性	(比較2)	—	—	—	3800	0	3100	4	0	7	0.4	3			60
比較 3	溶解感濁	(比較3)	—	—	—	4000	2	6000	3	0	12	0.6	3			64

## 【0084】実施例1

(トナーバインダーの合成) 冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物690部、イソフタル酸256部およびジブチルチンオキシド2部を入れ、常圧23

0℃で8時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で5時間反応した後、160℃まで冷却して、これに18部の無水フタル酸を加えて2時間反応した。次いで、80℃まで冷却し、酢酸エチル中にてイソフォロンジイソシアネート188部と2時間反応を行いイソシアネー

ト含有プレポリマー(1)を得た。次いでプレポリマー(1)267部とイソホロンジアミン14部を50℃で2時間反応させ、ウレア変性ポリエステル(1)を得た。上記と同様にビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物690部、テレフタル酸256部を常圧下、230℃で8時間重縮合し、次いで10～15mmHgの減圧で5時間反応して、変性されていないポリエステル(a)を得た。ウレア変性ポリエステル(1)100部と変性されていないポリエステル(a)900部を酢酸エチル溶剤1800部に溶解、混合し、トナーバインダー(1)の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー(1)を単離した。

(トナーの作成) ビーカー内に前記のトナーバインダー(1)の酢酸エチル溶液210部、帯電制御剤として含鉄モノアゾ染料(保土ヶ谷化学製T-77)2部、銅フタロシアニンブルー顔料4部を入れ、60℃にてTK式ホモ

ミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。ビーカー内にイオン交換水265部、リン酸三カルシウム10%水溶液260部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。ついで60℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しその懸濁液500gを蒸留できる温度計付きフラスに移し攪拌しながら40～50℃、減圧下の条件下45～50分で溶剤を除去した。ついで逕別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、球形のくぼみを有するトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部に疎水性シリカ0.5部と、疎水化酸化チタン0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明のトナー(1)を得た。得られたGPCのクロマトグラムを図1に、評価結果を表2に示す。

【0085】

【表2】

	SF-1	くぼみ存在	くぼみ長径	重量平均粒径	円形度	定着下限	GLOS	HOT	帯電安定性	ヘイズ度	耐熱保存性	粉体流動性
		有無	μm	μm		℃	℃	℃				
実施例1	115	○	1.5	8.0	0.960				○	○	○	◎
実施例2	108	○	2.0	7.5	0.985				○	○	○	○
実施例3	117	○	3.0	6.5	0.970				○	○	○	○
実施例4	116	○	3.0	7.0	0.980				○	○	◎	○
実施例5	112	○	2.5	8.0	0.970				○	○	◎	○
実施例6	115	○	2.5	5.0	0.965	160	180	240	○	△	○	△
実施例7	120	○	1.5	7.5	0.980	145	180	220	○	△	○	○
実施例8	115	○	1.5	6.0	0.965	140	150	220	○	△	○	○
実施例9	110	○	3.0	7.5	0.970				○	○	○	○
実施例10	115	○	4.0	8.0	0.975				○	○	○	○
実施例11	120	○	4.0	5.5	0.975				○	○	△	○
実施例12	115	○	2.5	8.0	0.970				○	○	△	○
実施例13	110	○	2.5	5.5	0.985	150	150	220	○	△	○	○
実施例14	105	○	2.0	4.9	0.980	160	160	230	○	△	○	△
実施例15	105	○	1.5	6.2	0.970	140	160	220	○		○	○
比較例1	115	なし	なし	7.0	0.98				○	○	○	△
比較例2	160	なし	なし	7.5	0.91				×	○	○	×
比較例3	140	○	0.5	6.0	0.94	160	150	180	○	×	○	×

【0086】実施例2

(トナーバインダーの合成) 実施例1と同様にして、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物314部、ビスフェノールAプロピレンオキシド2モル付加物314部イソフタル酸274部および無水トリメリッ

ト酸20部を重縮合した後、イソホロンジイソシアネート154部を反応させプレポリマー(2)を得た。次いでプレポリマー(2)213部とイソホロンジアミン9.5部およびジブチルアミン0.5部を実施例1と同様に反応し、ウレア変性ポリエステル(2)を得た。ウ

レア変性ポリエステル(2)200部と変性されていないポリエステル(b)800部を酢酸エチル1000部に溶解、混合し、トナーバインダー(2)の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー(2)を単離した。

【0087】(トナーの作成)実施例1と同様にし、球形のくぼみを有するトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部に疎水性シリカ0.5部と、疎水化酸化チタン0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明のトナー(1)を得た。評価結果を表2に示す。

#### 【0088】実施例3

(トナーバインダーの作成)ウレア変性ポリエステル(1)を30部と変性されていないポリエステル(a)970部を酢酸エチル2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(3)の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー(3)を単離した。

(トナーの作成)トナーバインダー(1)をトナーバインダー(3)に変える以外は実施例1と同様にし、その他の評価結果を表2に示す。

#### 【0089】実施例4

(トナーバインダーの作成)ウレア変性ポリエステル(1)を500部と変性されていないポリエステル(a)500部を酢酸エチル900部に溶解、混合し、トナーバインダー(4)の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー(4)を単離した。

(トナーの作成)ビーカー内に前記のトナーバインダー(1)の酢酸エチル溶液210部、帯電制御剤として、銅フタロシアニンブルー顔料4部を入れ、60℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。ビーカー内にイオン交換水265部、リン酸三カルシウム10%水溶液260部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。ついで60℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しその懸濁液500gを蒸留できる温度計付きフラスに移し攪拌しながら50~60℃、減圧下の条件下50~60分で溶剤を除去した。ついで分別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、球形のくぼみを有するトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部に疎水性シリカ0.5部と、疎水化酸化チタン0.2部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明のトナー(1)を得た。評価結果を表2に示す。

#### 【0090】実施例5

(トナーバインダーの作成)ウレア変性ポリエステル(1)を100部と変性されていないポリエステル(a)900部を酢酸エチル1500部に溶解、混合し、トナーバインダー(5)の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー(5)を単離した。

(トナーの作成)トナーバインダー(1)をトナーバインダー(5)に変える以外は実施例4と同様にし、くぼみを有する球形トナー(5)を得た。評価結果を表2に

示す。

#### 【0091】実施例6

(トナーバインダーの作成)ウレア変性ポリエステル(1)を100部と変性されていないポリエステル(b)900部を酢酸エチル1500部に溶解、混合し、トナーバインダー(6)の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー(6)を単離した。

(トナーの作成)トナーバインダー(1)をトナーバインダー(6)に変え、離型剤として融点108℃のポリエチレンWAXの低分子量(MW1500)を4部加える以外は実施例4と同様にし、くぼみを有する球形トナー(6)を得た。ワックスがトナー粒子中に分散されていることをTEMにより調べた結果、粒子中にワックス分散粒子が確認された。その他評価結果を表2に示す。

#### 【0092】実施例7

(トナーバインダーの合成)ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物924部、テレフタル酸276部を常圧下、230℃で8時間重縮合し、次いで30~50mmHgの減圧で5時間反応して、変性されていないポリエステル(c)を得た。ウレア変性ポリエステル(1)100部と変性されていないポリエステル(c)900部を酢酸エチル2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(7)の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー(7)を単離した。

(トナーの作成)トナーバインダー(1)をトナーバインダー(7)に変える以外は実施例6と同様にし、くぼみを有する球形トナー(7)を得た。評価結果を表2に示す。

#### 【0093】実施例8

(トナーバインダーの合成)ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物824部、テレフタル酸276部を常圧下、210℃で10時間重縮合し、次いで5~20mmHgの減圧で5時間反応して、ピーク分子量5000の変性されていないポリエステル(d)を得た。ウレア変性ポリエステル(1)100部と変性されていないポリエステル(d)900部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(8)の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー(8)を単離した。

(トナーの作成)トナーバインダー(1)をトナーバインダー(8)に変える以外は実施例6と同様にし、くぼみを有する球形トナー(8)を得た。評価結果を表2に示す。

#### 【0094】実施例9

(トナーバインダーの合成)ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物724部、テレフタル酸276部を常圧下、230℃で8時間重縮合し、次いで10~15mmHgの減圧で5時間反応した後、160℃まで冷却して、これに32部の無水トリメリット酸を加えて2時間反応し、ピーク分子量5000の変性されていない

いポリエステル(e)を得た。ウレア変性ポリエステル(1)100部と変性されていないポリエステル(e)900部を酢酸エチル2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(9)の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー(9)を単離した。

(トナーの作成)トナーバインダー(1)をトナーバインダー(9)に変える以外は実施例1と同様にし、くぼみを有する球形トナー(9)を得た。この顔料系着色材平均分散粒径は0.4 $\mu$ mで0.7 $\mu$ m以上の個数%は3.5%であった。結果を表2に示す。

#### 【0095】実施例10

(トナーの作製)

マゼンタマスターバッチの作製

水

Pigment Red 57 含水ケーキ(固形分50%)

をフラッシュャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステル樹脂(酸価;3、水酸基価;25、Mn;3500、Mw/Mn;4.0、Tg;60℃)1200部を加え、150℃で30分混練後、キシレン1000部を加えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、さらに3本ロールミルで2パスしマゼンタ色のマスターバッチ顔料を得た。

【0096】(トナーの作成)この顔料系着色材とトナーバインダー(2)をトナーバインダー(10)に、また着色材を上記 8部に変える以外は実施例1と同様にし、本発明のくぼみを有する球形トナー(10)を得た。評価結果を表2に示す。

#### 【0097】実施例11

(トナーバインダーの合成)ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物724部、テレフタル酸276部を常圧下、230℃で2時間重縮合し、次いで10~15mmHgの減圧で5時間反応して、ピーク分子量1000の変性されていないポリエステル(g)を得た。ウレア変性ポリエステル(1)100部と変性されていないポリエステル(g)900部を酢酸エチル2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(11)の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー(11)を単離した。

(トナーの作成)トナーバインダー(1)をトナーバインダー(11)に変える以外は実施例1と同様にし本発明のくぼみを有する球形トナー(11)を得た。評価結果を表2に示す。

#### 【0098】実施例12

(トナーバインダーの合成)ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物724部、テレフタル酸276部を常圧下、210℃で6時間重縮合し、次いで10~15mmHgの減圧で5時間反応して、変性されていないポリエステル(h)を得た。ウレア変性ポリエステル(1)100部と変性されていないポリエステル(h)900部を酢酸エチル2000部に溶解、混合し、トナ

(トナーバインダーの合成)ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物724部、テレフタル酸276部を常圧下、230℃で8時間重縮合し、次いで10~15mmHgの減圧で5時間反応した後、160℃まで冷却して、これに48部の無水トリメリット酸を加えて2時間反応し、ピーク分子量5000の変性されていないポリエステル(f)を得た。ウレア変性ポリエステル(1)100部と変性されていないポリエステル(f)900部を酢酸エチル2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(10)の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー(10)を単離した。

600部

1200部

ーバインダー(12)の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー(12)を単離した。

(トナーの作成)トナーバインダー(1)をトナーバインダー(12)に変える以外は実施例1と同様にし、本発明のくぼみを有する球形トナー(11)を得た。評価結果を表2に示す。

#### 【0099】実施例13

(プレポリマーの製造例)冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物800部、イソフタル酸200部、テレフタル酸50部、およびジブチルチンオキシド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で脱水しながら5時間反応した後、160℃まで冷却して、これに32部の無水フタル酸を加えて2時間反応した。次いで、80℃まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート170部と2時間反応を行いイソシアネート基含有プレポリマー(3)を得た。

(ケチミン化合物の製造例)攪拌棒および温度計のついた反応槽中にイソホロンジアミン30部とメチルエチルケトン70部を仕込み、50℃で5時間反応を行いケチミン化合物(1)を得た。

【0100】(トナーの製造例)ビーカー内に前記のプレポリマー(1)15.4部、ポリエステル(a)60部、酢酸エチル78.6部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、離型剤であるライスWAX(融点83℃)10部、銅フタロシアニンブルー顔料4部を入れ、60℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、ケチミン化合物(1)2.7部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液(1)とする。ビーカー内にイオン交換水306部、酸三 10%懸濁液265部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。ついで60℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液(1)を投

入し10分間攪拌した。ついで実施例1同様にこの混合液を攪拌棒および温度計付の科尔ベンに500g計量して移し、45℃まで昇温して、減圧下ウレア化反応をさせながら1時間かけ溶剤を除去し、汙別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、本発明のくぼみを有する球形トナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部に疎水性シリカ0.5部と、疎水化酸化チタン0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明のトナー(13)を得た。この時の乳化分散液濃度は16%であった。

#### 【0101】実施例14

(プレポリマーの製造例) 冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物856部、イソフタル酸216部、テレフタル酸14部、およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230℃で6時間反応し、さらに50～100mmHgの減圧で脱水しながら5時間反応した後、160℃まで冷却して、これに32部の無水フタル酸を加えて2時間反応した。次いで、80℃まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート170部と2時間反応を行い重量平均分子量のイソシアネート基含有プレポリマー(4)を得た。

【0102】(ケチミン化合物の製造例) 攪拌棒および温度計の付いた反応槽中にイソホロンジアミン30部とメチルエチルケトン70部を仕込み、50℃で5時間反応を行いケチミン化合物(1)を得た。

(トナーの製造例) ビーカー内に前記のプレポリマー(4)15.4部、ポリエステル(a)50部、酢酸エチル95.2部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、カルナバワックス(分子量1800、酸価2.5、針進入度1.5mm/40℃)を20部、銅フタロシアニンブルー顔料3部を入れ、85℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、ケチミン化合物(1)2.7部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液(1)とする。ビーカー内にイオン交換水465部、炭酸 10%懸濁液245部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.4部を入れ均一に溶解した。ついで60℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液(1)を投入し10分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付の科尔ベンに移し、60℃まで2時間で昇温して、ウレア化反応をさせながら50～60分で溶剤を除去し、汙別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、のトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部に疎水性シリカ0.3部と、疎水化酸化チタン0.3部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明のくぼみを有する球形トナー粒子を得た(14)を得た。この時の乳化分散液の濃度は13%であった。評価結果を表2に示す。

#### 【0103】実施例15

(プレポリマーの製造例) 冷却管、攪拌機および窒素導

入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物123部、イソフタル酸150部およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で脱水しながら5時間反応した後、160℃まで冷却して、水酸基含有プレポリマー(5)を得た。

(デッドポリマーの製造例) 上記と同様にビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物589部、テレフタル酸ジメチルエステル464部を常圧下、230℃で6時間重縮合し、次いで10～15mmHgの減圧で5時間反応して、デッドポリマー(i)を得た。

【0104】(トナーの製造例) ビーカー内に前記のプレポリマー(5)15.3部、デッドポリマー(i)63.6部、トルエン40部および酢酸エチル40部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、低分子量ポリエチレン10部(三洋化成製171P)、銅フタロシアニンブルー顔料4部を入れ、60℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、伸長剤としてジフェニルメタンジイソシアネート1.1部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液(15)とする。ビーカー内にイオン交換水406部、リン酸三カルシウム10%懸濁液294部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。ついで60℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液(15)を投入し10分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付の科尔ベンに500g移し、50℃まで30分で昇温して、ウレタン化反応をさせながら50～60分で溶剤を除去し、汙別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、本発明のくぼみを有する球形トナー粒子を得た(15)トナー粒子100部に疎水性シリカ0.3部と、疎水化酸化チタン0.3部をヘンシェルミキサーにて混合して、この時の乳化分散液の濃度は11%であった。評価結果を表2に示す。

#### 【0105】比較例1

(トナーバインダーの合成) ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物395部およびイソフタル酸166部をジブチルチンオキサイド2部を触媒として重縮合し、比較トナーバインダー(比較1)を得た。

(トナーの作成) ビーカー内に前記の比較トナーバインダー(比較1)100部、酢酸エチル溶液180部、銅フタロシアニンブルー顔料4部、分散剤として

10%液(日本化学工業(株)製 10)と

酸 を入れ、50℃にてTK式ホモミキサーで10000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。次いで実施例1と同様にトナー化した。脱溶剤工程においてゆっくり攪拌をあげて8時間かけて脱溶剤を行った。トナー粒子100部に疎水性シリカ0.3部と、疎水化酸化チタン0.3部をヘンシェルミキサーにて混合した。評価結果を表2に示す。



## 【0106】比較例2

(トナーバインダーの合成) 冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物343部、イソフタル酸166部およびジブチルチンオキシド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で5時間反応した後、80℃まで冷却し、トルエン中にてトルエンジイソシアネート14部を入れ110℃で5時間反応を行い、次いで脱溶剤し、ウレタン変性ポリエステルを得た。ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物363部、イソフタル酸166部を実施例1と同様に重縮合し、変性されていないポリエステルを得た。上記ウレタン変性ポリエステル350部と変性さ

## 比較例3

ポリエステル樹脂(ビスフェノール系樹脂、花王社製)	90部
(Mn=6000、Mw=70000、Tg=64℃)	
カーボンブラック(BP1300、キャボット社製)	10部
ライスワックス(融点82℃)	10部
ジエチルエーテル/ジクロロメタン混合溶液(50:50)	300g

上記成分をボールミルによって10時間混合して分散させた。得られた分散液を、アラビアガムの2%水溶液400gに投入し、ホモミキサーによって3分間分散処理した。その後、2000gの純水中に投入し、ウォーターバス中において80℃に保持し、スリーワンモーターにて攪拌しながら4時間保持した。それにより平均粒子径6.0μmの凹部を有する規則性のない不定形粒子を得た。この状態の懸濁液の温度を98℃に上昇し、その温度で1時間保持して、ほぼ同一粒子径のままで球形化して、球形であるが表面に部分的に凹凸を有する粒子を得た。

## 【0108】〔評価方法〕

## Tg測定法

Tgの測定方法について概説する。Tgを測定する装置として、理学電機社製TG-DSCシステムTAS-100を使用した。まず試料約10mgをアルミ製試料容器に入れ、それをホルダユニットにのせ、電気炉中にセットする。まず、室温から昇温速度10℃/minで150℃まで加熱した後、150℃で10min間放置、室温まで試料を冷却して10min放置、窒素雰囲気下で再度150℃まで昇温速度10℃/minで加熱してDSC測定を行った。Tgは、TAS-100システム中の解析システムを用いて、Tg近傍の吸熱カーブの接線とベースラインとの接点から算出した。

## 【0109】酸価および水酸基価

JISK0070に規定の方法による。但し、サンプルが溶解しない場合は溶媒にジオキサンまたはテトラヒドロフラン等を用いる。

## 粒度分布測定法

コールターカウンター法によるトナー粒子の粒度分布の測定装置としては、コールターカウンターTA-IIや

れていないポリエステル650部をトルエンに溶解、混合後、脱溶剤し、比較トナーバインダー(比較2)を得た。

(トナーの作成) 比較トナーバインダー(2)100部、帯電制御剤としてサリチル酸クロム錯体(オリエン化学社製E-81)2部、銅フタロシアニンブルー顔料4部を下記の方法でトナー化した。まず、ヘンシェルミキサーを用いて予備混合した後、連続式混練機で混練した。ついでジェット粉砕機微粉砕した後、気流分級機で分級した。トナー粒子100部に疎水性シリカ0.3部と、疎水化酸化チタン0.3部をヘンシェルミキサーにて混合した。評価結果を表2に示す。

## 【0107】

コールターマルチサイザーII(いずれもコールター社製)があげられる。以下に測定方法について述べる。まず、電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤(好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩)を0.1~5ml加える。ここで、電解液とは1級塩化ナトリウムを用いて約1%NaCl水溶液を調製したもので、例えばISOTON-II(コールター社製)が使用できる。ここで、更に測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1~3分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパーチャーとして100μmアパーチャーを用いて、トナー粒子又はトナーの体積、個数を測定して、体積分布と個数分布を算出する。得られた分布から、トナーの重量平均粒径(D4)、個数平均粒径を求めることができる。

【0110】チャンネルとしては、2.00~2.52μm未満; 2.52~3.17μm未満; 3.17~4.00μm未満; 4.00~5.04μm未満; 5.04~6.35μm未満; 6.35~8.00μm未満; 8.00~10.08μm未満; 10.08~12.70μm未満; 12.70~16.00μm未満; 16.00~20.20μm未満; 20.20~25.40μm未満; 25.40~32.00μm未満; 32.00~40.30μm未満の13チャンネルを使用し、粒径2.00μm以上乃至40.30μm未満の粒子を対象とする。

## 【0111】粉体流動性

ホソカワミクロン製パウダーテスターを用いてかさ密度を測定した。流動性の良好なトナーほど、かさ密度は大きい。以下の4段階で評価した。

×: 0.25未満

△：0.25～0.30未満

○：0.30～0.35未満

◎：0.35以上

#### 耐熱保存性

トナーを50℃×8時間保管後、42メッシュのふるいにて2分間ふるい、金網上の残存率をもって耐熱保存性とした。耐熱保存性の良好なトナーほど残存率は小さい。以下の4段階で評価した。

×：30%以上

△：20～30%未満

○：10～20%未満

◎：10%未満

#### 【0112】定着下限温度

定着ローラーとしてテフロン（登録商標）ローラーを使用した（株）リコー製複写機 MF-200の定着部を改造した装置を用いて、これにリコー製のタイプ6200紙をセットし複写テストを行った。定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。

#### ホットオフセット発生温度(HOT)

上記定着下限温度と同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもって定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

#### 【0113】光沢発現温度(GLOSS)

市販カラー複写機（PRETER550；リコー製）の定着装置を用いて定着評価した。定着画像の60°光沢

が10%以上となる定着ロール温度をもって光沢発現温度とした。

#### 【0114】ヘイズ度

上記単色画像サンプルを、転写紙としてリコー製のOHPシート（タイプPPC-DX）を用い、定着ベルト表面温度が160℃の時のサンプルのヘイズ度を、スガ試験機株式会社製の直読ヘイズ度コンピューター HGM-2DP型により測定した。このヘイズ度は、曇り度とも言われ、トナーの透明性を示す尺度として測定され、値の低いほど透明性が高く、OHPシートを用いた場合の発色性が良好なものとなる。また、良好な発色性を示すヘイズ度の値は、30%以下が好ましく、特に20%以下である場合が好ましい。

#### 【0115】帯電安定性

ブロー法にて低温低湿、高温高湿の帯電量を測定し、その変動幅を評価する。キャリアにシリコン樹脂コート鉄粉を用い、環境は30℃90%条件と10℃30%条件で測定しその変化が少ないことが必要。

×：使用不可

△：差が大きい

○：差がやや大きい

◎：差が少なく安定

実施例1～15及び比較例1、2、3についてリコー製 imagio Color4000を使用し画像出し評価及び転写性評価を実施した。その結果を表3に記載した。

#### 【0116】

【表3】

	転写性	ブレードクリーニング性	画像評価
	%		
実施例1	97	○	問題なし
実施例2	99	○	問題なし
実施例3	98	○	問題なし
実施例4	99	○	問題なし
実施例5	98	○	問題なし
実施例6	97	○	問題なし
実施例7	99	○	問題なし
実施例8	98	○	問題なし
実施例9	98	○	問題なし
実施例10	98	○	問題なし
実施例11	99	○	問題なし
実施例12	98	○	問題なし
実施例13	99	○	問題なし
実施例14	99	○	問題なし
実施例15	99	○	問題なし
比較例1	98	1000枚でクリーニング不良	
比較例2	91	○	30000枚で帯電低下による画像濃度低下
比較例3	97	25000枚でクリーニング不良	遊離添加剤の影響で味が発生

【0117】本発明のトナー実施例1～15及び比較例1、2、3を図4記載のブラシクリーニング装置を備えた画像装置において画像連続複写試験3万枚を実施した結果、球形でくぼみを有するトナーは比較トナーに比べ転写率とブラシクリーニングにおいて改善された結果を示した。また、比較トナーに比べ転写工程におけるトナー飛び散りも少なくドット再現性が確保され、長時間の使用でも安定した画像を得ることができた。これはトナーの帯電性が球形を有するくぼみ形状になることにより安定化したものと推察される。比較例1～3では転写工程にトナー飛び散りがあり高画質とはなり得ない結果となった。表3に結果を記載した。

【0118】

【発明の効果】本発明の乾式トナーは以下の効果を奏する。

1. 球形且つトナーのくぼみを有する形状により転写性とクリーニング性能に優れた粉体乾式トナーが提供される。

【0119】2. オイルレスを達成し且つ低温定着性と耐ホットオフセット性に優れた乾式トナーが提供される。

3. カラートナーとした場合の光沢性に優れ、かつOHPでの透明性に優れた乾式トナーが提供される。

【0120】4. 小粒径でシャープな粒径分布をもつ乾式トナーの製造方法が提供される。

5. 中間転写体を使用する画像形成装置において高画質な画像をえる画像形成方法が提供される。

6. クリーニングブレードを備えたクリーニング装置においてクリーニング残トナーがなく高耐久な画像形成方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】トナーの分子量分布を示すグラフである。

【図2】くぼみを有するトナーの電子顕微鏡写真である。

【図3】くぼみを有する粒子集合電子顕微鏡写真である。

【図4】本発明の一実施例に適用するブラシクリーニング装置の要部断面構成図である。

【図5】本発明の実施例に適用する画像形成装置の一例の構成図である。

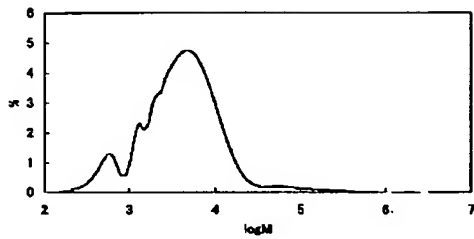
【符号の説明】

1 感光体

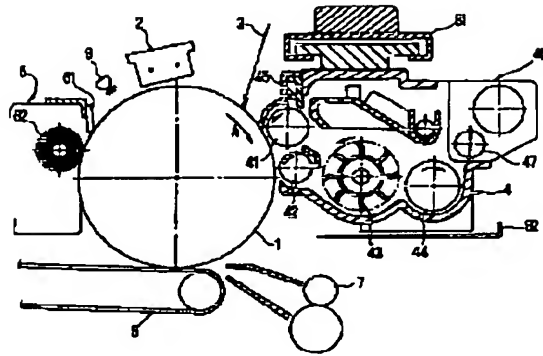
- 2 帯電器
- 3 露光手段
- 4 現像装置
- 5 転写・搬送装置
- 6 クリーニング装置
- 7 給紙手段
- 9 除電ランプ
- 41 第1現像ローラ
- 42 第2現像ローラ

- 43 バドル状攪拌部材
- 44 攪拌部材
- 45 ドクター
- 46 トナー補給部
- 47 補給ローラ、
- 61 クリーニング・ブレード
- 62 クリーニングブラシローラ
- 81、82 ガイドレール

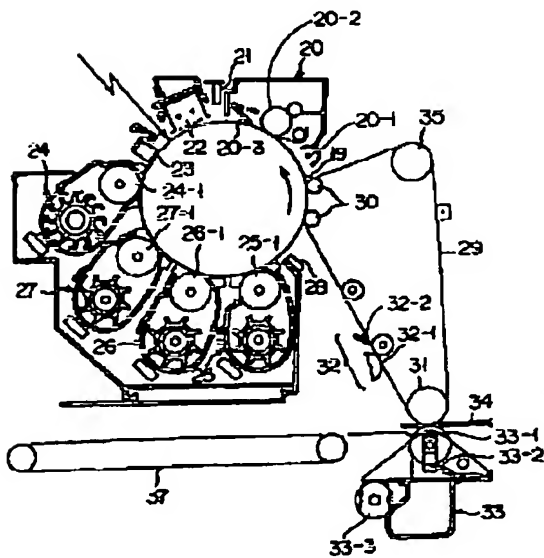
【図1】



【図4】



【図5】

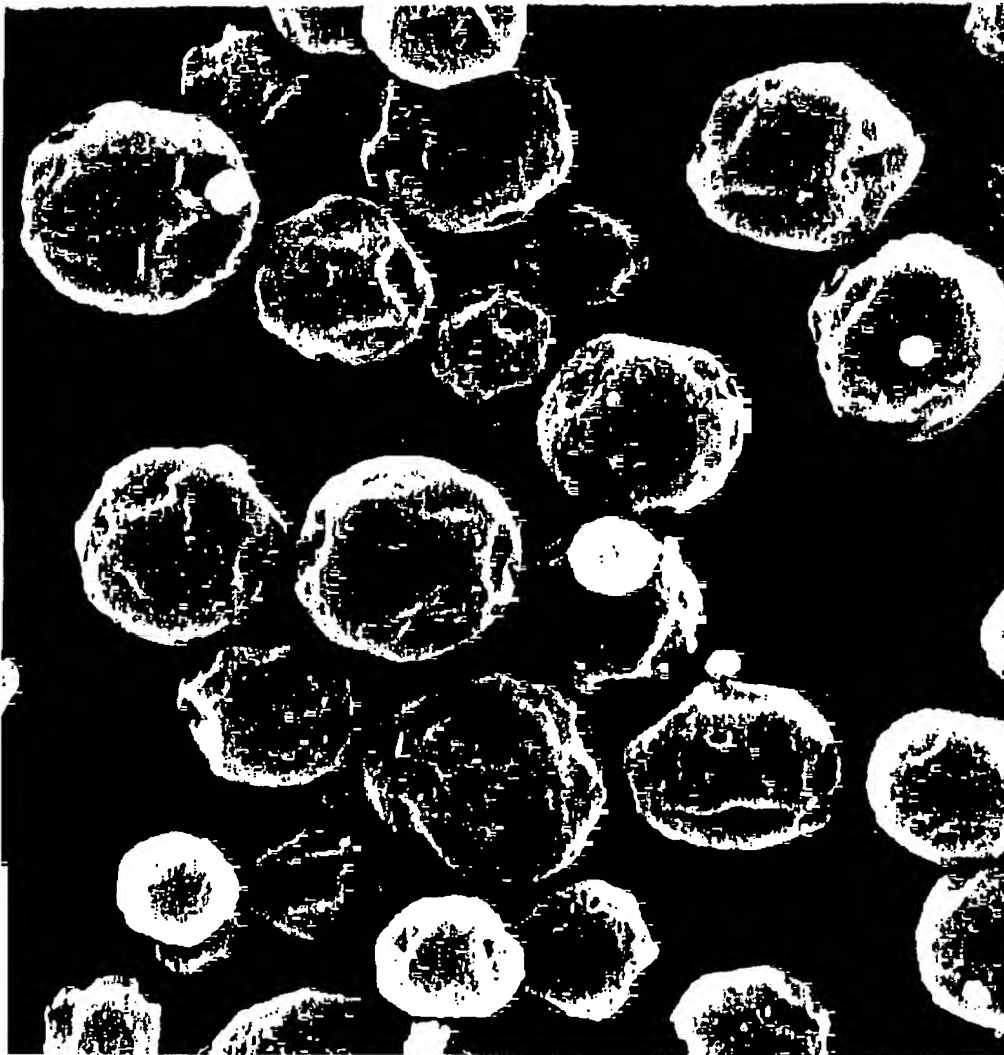


(26) 02-287400 (P2002-287400A)

【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 山下 裕士  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 杉山 恒心  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 渡辺 和人  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 富田 正実  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA15 AB03 CA08 CA17  
CA18 EA03 EA05 EA06 EA10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**